A211

レーザー蒸発触媒 CVD 法による単層カーボンナノチューブの生成

Production of single-walled carbon nanotubes by laser vaporized catalytic CVD technique

○学	谷 啓太	(九大院)	大仲 泰徳	(九大院)
	山本 蒼馬	(九大)	正 高田 保之	(九大)
	鈴木 信三	(首都大)	阿地波 洋次	(首都大)
正	河野 正道	(九大)		

Keita TANI¹, Yasumori ONAKA¹, Soma YAMAMOTO¹, Yasuyuki TAKATA¹Shinzo SUZUKI², Yohji ACHIBA², Masamichi KOHNO¹¹Department of Mechanical Engineering Science, Kyushu University, Fukuoka 819-0395²Faculty of Urban liberal arts, Tokyo metropolitan University, Tokyo 192-0397

Single-wall carbon nanotubes (SWNTs) were synthesized by laser vaporized catalytic chemical vapor deposition, which is a combination of laser vaporization and alcohol-CCVD technique. Catalyst particles were prepared by pulsed laser vaporization of a metal rod and ethanol vapor were employed as carbon source. The diameter distributions of the synthesized SWNTs were investigated by Raman spectroscopy. In addition to this technique, the conventional laser oven technique was also studied to synthesize SWNTs. The diameter distribution of SWNTs, which is synthesized by laser oven technique, is in narrower than that synthesized by laser vaporization catalytic CVD.

Key Words: Single-walled carbon nanotubes, CVD, Laser vaporization,

1. 緒言

カーボンナノチューブ(CNT)は、黒鉛を構成するグラフェンシートが筒状に丸まった構造であり、ナノテクノロジーを代表する新素材の一つである。CNTは既存の材料と比較して、いくつもの興味深い優れた物性をもつことから1991年の発見以来、その生成技術や応用について様々な研究が行われてきた。ナノチューブを生成する手法としては、アーク放電法、レーザーオープン法、触媒CVD法、燃焼法など様々は手法がこれまでに開発されており、それぞれが特徴を持っている。その中でも丸山らによって開発された触媒CVD法⁽¹⁾の一種であるアルコール触媒CVD法⁽²⁾は、アモルファスカーボン等の不純物の混入が少なく、高純度で単層カーボンナノチューブ(SWNTs)を生成できる手法である。また原料がアルコールであり従来の炭素源と比較して安全・簡便なことも特長して挙げられる。

今回はSWNTsを生成するために必要な触媒微粒子をレーザー蒸発によって発生するレーザー蒸発触媒CVD法⁽³⁾でSWNTsを生成し、従来より用いられるレーザーオープン法やアルコール触媒CVD法にて生成されたSWNTsとの比較を行った。

この手法は大量合成には不向きだが、炭素源のアルコールの圧力や流量に加え、触媒金属の種類、電気炉温度等を個別に制御することが可能であり、生成機構の探究には適した手法であると考えられる。

2. 実験装置

実験装置を Fig.1 に示す。上部チャンバーにはガス導入部、マンノメーターを接続しており、下流チャンバーには真空ポンプ、ピラニゲージ圧力計が接続されている。石英管は内径 18.5 mm、長さ 1000 mm のものを用いている。

真空ポンプで石英管内を真空にした後、電気炉温度を設定温度にし、上流部チャンバのバルブを開き、ガスの圧力を設定圧力にした。

今回上流チャンバーの設定圧力は、レーザーオープン法で 600 Torr(アルゴン)、レーザー蒸発触媒 CVD 法で 40 Torr とした。

ガスの圧力を一定にした後に、ナノ秒パルスレーザーをターゲットに照射し、ターゲットはモリブデンロッドで固定しながら回転させた。今回は YAG レーザーの基本波(波長 1064 nm)と第二高調波(波長 532 nm)を混合して用いており、照射時間は 30 分である。発振周波数は 10Hz、ビーム強度はレーザーオープン法で 80mJ/pulse、レーザー蒸発触媒 CVD 法で 150~280mJ/pulse とした。

レーザー照射面は電気炉の中心にくるように調節している。レーザーオープン法とレーザー蒸発触媒 CVD 法の違いは主に炭素源と触媒金属となっている。レーザーオープン法では炭素源として触媒である金属 (Ni, Co) を含む金属混合グラファイトロッド(Ni/Co 0.6/0.6at.%)をターゲットとして用いている。一方、レーザー蒸発触媒 CVD 法は炭素源としてエタノールを、触媒金属には Ni を用いている。レーザー照射後、石英管やモリブデンロッドに付着しているすすを回収した。SWNTs の生成および直径分布はラマン分光にて検討した。

Fig.1 Schematic view of the apparatus.

3. 結果と考察

ラマン励起光 488nm にて得られたラマンスペクトルを Fig. 2 に示す。図中において(a)はレーザーオープン法にて、(b)はレーザー蒸発触媒 CVD 法にて生成された SWNTs である。

両者を比較すると、共に 1590cm^{-1} 付近におけるピークの分裂 (G-band) が見られることから SWNTs が生成されていることが分かる。また(a)には 1468cm^{-1} 付近にフラーレンに由来するピークが観測されていることから、副生物としてフラーレンも同時に生成されていることがわかる。SWNTs の収率は 1600cm^{-1} 付近のピーク (G-band) と 1350cm^{-1} (D-band) の比 (G/D比) で見当をつけることができ、その比はレーザーオープン法が 21.4、レーザー蒸発触媒 CVD 法が 41.9 であった。レーザーオープン法、レーザー蒸発触媒 CVD 法ともに良い結果が出ており、G/D比において判断する限り比較的高純度の SWNTs を得られていることがわかる。

Fig3 に低周波数のラマンスペクトルを示す。この付近のスペクトルは RBM と呼ばれ、 $\omega = 248/d$ の関係式より直径を見積もることができる。今回 488 nm の励起光のみの結果であり、また生成する際の電気炉温度に違いがあるため単純には比較はできないものの、生成された SWNTs の直径分布を比較した。また今回は(c)従来のアルコール触媒 CVD 法により生成された SWNTs のラマンスペクトルを追加している。炭素源には(b)と同じエタノールを用いているが、触媒金属にはゼオライトに担持された Fe/Co 微粒子を用いており、電気炉温度は 800°C である。

(a)と(b)(c)を比較すると直径分布の範囲に違いが見られる。(a)は直径分布の範囲が比較的狭いのに対して、(b)(c)は直径分布が比較的広範囲にわたっていることが分かる。また、(b)と(c)を比較すると直径分布が似ている様子がうかがえる。

Fig4 はレーザー触媒 CVD 法において電気炉温度を変化させた結果である。電気炉温度は $700\sim 1000^\circ\text{C}$ まで 100°C ずつ変化させた。Fig3 と同様にラマンスペクトルより直径分布を見積もると、電気炉温度が高くなるほど、SWNTs の直径分布が太い方へシフトする傾向であった。

Fig.2 High frequency Raman spectra of untreated SWNTs. (a) Laser oven technique, (b) Laser vaporized catalytic CVD technique.

Fig.3 Low frequency Raman spectra of untreated SWNTs. (a)Laser oven technique(1100°C), (b)Laser alcohol catalytic CVD technique(850°C , catalyst: laser vaporized Ni particles), (c)Conventional alcohol CVD(800°C , catalyst: Fe/Co particles on zeolite).

Fig.4 Low frequency Raman spectra of untreated SWNTs. SWNTs are synthesized between 700 and 1000°C .

4. まとめ

レーザーオープン法、レーザー蒸発触媒 CVD 法において SWNTs を生成した。レーザーオープン法では比較的狭い範囲の直径分布となり、レーザー蒸発触媒 CVD 法では比較的広い範囲の直径分布となった。また、レーザー蒸発触媒 CVD 法ではアルコール CVD 法に似た直径分布が見られた。

電気炉温度を変化させると、温度が高くなるほど、SWNTs の直径分布が太い方へシフトする傾向が見られた。今後は、電気炉の影響を解明するための予備実験が必要であると考えられる。

参考文献

- (1) H.Dai, A.G.Rinzler, P.Nikolaev, A.Thess, D.T.Colbert and R.E.Smalley, Chem.Phys.Lett.260,471(1996)
- (2) S.Maruyama, R.Kojima, Y.Miyauchi, S.Chiashi, M.Kohno, Chem.Phys.Lett.360(2002)229.
- (3) D.Nishide, H.Kataura, S.Suzuki, S.Okubo, Y.Achiba, Chem.Phys.Lett.392(2004)309-313.